Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau

Einlagerung von Schwefelwasserstoff in ungesättigte Ketone.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

vorgelegt von

Rudolf Schwarz

aus Mannheim.

Promotion am 21. Mai 1927.

Universitätsverlag von Robert Noske in Borna-Leipzig

1927

Gedruckt mit Genehmigung der Hohen Philosophischen Fakultät
der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau.

Referent: Prof. Dr. Fritz Arndt.

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Dezember 1926.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinem lieben Freund Fritz Zahn
gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548214_0065

Inhaltsverzeichnis.

I. Theoretischer Teil. Seite

Frühere Versuche und Ergebnisse 1
Eigene Schwefelwasserstoffeinlagerungsversuche am Mesityloxyd, Phoron und Benzalmesityloxyd 5
Ortsbestimmung 7
Über den Mechanismus der Einlagerungsreaktion 11
Chemisches Verhalten der Einlagerungsverbindungen 12
Halochromie 14

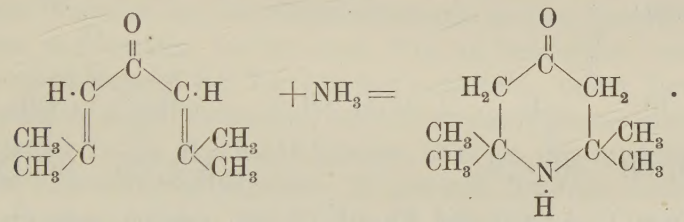
II. Experimenteller Teil.

Die Ausgangsstoffe: Mesityloxyd, Phoron und Benzalmesityloxyd 18
Diacetonalkohol 19
Diacetonbromid und Diacetonbromid-semicarbazon 19
Diacetonmercaptan 20
Diacetonmercaptan-semicarbazon 21
Bisdiacetonsulfid 22
Bisdiacetondisulfid 23
Diacetonmercaptan-quecksilber und Diacetonmercaptan-blei 23
Bisdiacetonsulfon 24
Dibrom-bisdiacetonsulfon 24
2,2,6,6-Tetramethyl-thiopyranon 25
2,2,6,6-Tetramethyl-thiopyranon-semicarbazon 27
Cyclo-diisobutylketon-disulfid (?) 27
2,2,6,6-Tetramethyl-thiopyranon-sulfon 28
3,5-Dibrom-2,2,6,6-tetramethyl-thiopyranon-sulfon 29
2,2,6,6-Tetramethyl-pentamethylensulfid 30
2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxy-pentamethylensulfid 31
2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxy-pentamethylensulfid-phenylcarbaminsäureester . . 32
2,2,6,6-Tetramethyl-4-acetoxy-pentamethylensulfid 33
2-Phenyl-6,6-dimethyl-thiopyranon 33
2-Phenyl-6,6-dimethyl-thiopyranon-sulfon 34
2-Phenyl-6,6-dimethyl-thiopyranon-semicarbazon 35
3,5-Dibrom-2-phenyl-6,6-dimethyl-thiopyranon-sulfon 35
5-Monobrom-2-phenyl-6,6-dimethyl-dihydrothiopyron-sulfon 36
2-Phenyl-6,6-dimethyl-pentamethylensulfid 37
6-Methyl-thiochroman und 6-Methyl-thiochroman-sulfon 38

Die Abkürzung der Literaturhinweise erfolgte nach dem Verzeichnis des Beilsteins. (Handbuch der organ. Chemie 4. Aufl. Bd. 1 [1918] S. XXV.)

Theoretischer Teil.

Die einfach und zweifach ungesättigten Ketone unterliegen, wie die gewöhnlichen Olefine, ziemlich leicht den mannigfaltigsten Additionsreaktionen. Sie lagern Halogene, Halogenwasserstoff, Alkalibisulfit, Schwefelsäure, Acetessigester an ihre Kohlenstoffdoppelbindungen an. Mit Ammoniak vereinigt sich beispielsweise Phoron unter Ringschluß zum sogenannten Triacetonamin, einem Abkömmling des Piperidons:



Unter der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure, Überchlorsäure, Stannichlorwasserstoff u. a. ergeben die Mono- wie die Diolefinketone typische Halochromieerscheinungen, die wohl auf das Zusammenwirken von ungesättigtem Ketosauerstoff und Kohlenstoffdoppelbindung zurückzuführen sind. Eigenfarbe tritt nur bei den zweifach ungesättigten Ketonen auf.

Über die Vereinigung von $\alpha.\beta$-ungesättigten Ketonen mit Mercaptanen hat Posner[1]) berichtet. Dieser verfolgte die Absicht, den Karbonylsauerstoff mit Mercaptanen reagieren zu lassen, um so zu den entsprechenden Mercaptolen zu gelangen:

$$>C=O+2\,HSR=>C\begin{matrix}SR\\SR\end{matrix}+H_2O.$$

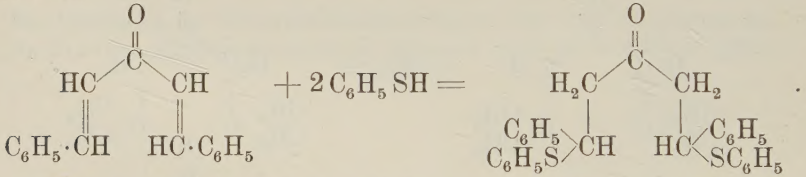
[1]) Th. Posner, B. **34**, 1395 (1901) und B. **35**, 799 (1902).

Er stellte jedoch fest, daß bei den ungesättigten Ketonen die Mercaptane mit viel größerer Leichtigkeit zunächst mit der Kohlenstoffdoppelbindung in Reaktion treten, ehe sie sich mit der Karbonylgruppe unter Wasserabspaltung kondensieren. Posner führte diese Versuche in Eisessiglösung unter Einleitung von Chlorwasserstoff aus. Er erhielt auf diese Weise sowohl reine Additionsprodukte wie auch, wenigstens bei den Monoolefinketonen, Stoffe, bei denen Anlagerung und Mercaptolbildung zugleich stattgefunden hatten. Monobenzalaceton und Äthylmercaptan ergab 2,2,4-Triäthylmercapto-4-phenylbutan:

$$C_6H_5CH{=}CHCOCH_3 + 3\,C_2H_5SH = H_2O + C_6H_5\overset{\displaystyle SC_2H_5}{\overset{|}{C}}HCH_2\overset{\displaystyle SC_2H_5}{\overset{|}{\underset{\displaystyle SC_2H_5}{\underset{|}{C}}}}\cdot CH_3\,,$$

Dibenzalaceton und Thiophenol Diphenylmercapto-tetrahydro-dibenzalaceton:

$$\begin{array}{c} O \\ \| \\ C \\ HC \diagup \quad \diagdown CH \\ \| \qquad\quad \| \\ C_6H_5\cdot CH \quad HC\cdot C_6H_5 \end{array} + 2\,C_6H_5\,SH = \begin{array}{c} O \\ \| \\ C \\ H_2C \diagup \quad \diagdown CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5S \end{matrix} \diagup CH \quad HC \diagup \begin{matrix} C_6H_5 \\ SC_6H_5 \end{matrix} \end{array}\,.$$



Wie F. Arndt und Pusch[2]) später zeigten, geht die Mercaptananlagerung an die Doppelbindung viel glatter und schneller vor sich, wenn man sie in schwach alkalischem Medium vornimmt. Die genannten Forscher erhielten so aus Dibenzalaceton und p-Thiokresol beim Aufkochen in alkoholischer Lösung unter Zugabe von Natriumacetat oder einigen Tropfen Natronlauge binnen wenigen Sekunden β-Monotolylmercapto-$\beta\cdot\beta'$-diphenyl-äthylvinylketon bezw. $\beta\cdot\beta'$-Ditolylmercapto-diphenyl-diäthylketon:

$$\begin{array}{l} C_6H_5{-}\underset{\displaystyle CH_3C_6H_4\cdot S}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2COCH{=}CHC_6H_5 \end{array}$$

und

$$\begin{array}{l} C_6H_5\underset{\displaystyle CH_3C_6H_4S}{\underset{|}{C}}HCH_2COCH_2\underset{\displaystyle SC_6H_4CH_3}{\underset{|}{C}}HC_6H_5 \end{array}\,.$$

---

[2]) J. Pusch, Diss. Breslau 1925, S. 8.

Im Anschluß an Posners Ergebnisse suchten sodann Fromm[3]) und seine Mitarbeiter die entsprechende Anlagerung mit Schwefelwasserstoff durchzuführen, wobei sie in ammoniakalischen Lösungen arbeiteten. Hierbei gewannen sie jedoch aus Benzalaceton einen dimolekularen Stoff, bei dessen Bildung nach ihrer Annahme nur die Ketogruppe, nicht die Kohlenstoffdoppelbindung reagiert hat. Dibenzalaceton lieferte ebenfalls höher molekulare amorphe Stoffe, die ihrer Auffassung nach mindestens unter Mitwirkung der Karbonylgruppe zustandegekommen sind.

Im Gegensatz dazu fanden neuerdings Arndt und Nachtwey[4]), daß man beim Dibenzalaceton eine bloße Einlagerung von Schwefelwasserstoff in die Doppelbindungen ohne gleichzeitige Veränderung der Ketogruppe erreichen kann, wenn man das Reaktionsmedium nur schwach alkalisch macht. Die Genannten gelangten auf einem Umwege zu diesem Resultate. Sie gingen von dem Wunsche aus, die Schwefelisologen zu den Pyronen darzustellen und suchten hierfür einen Weg zu beschreiten, welcher sich an einen Versuch von Vorländer[5]) anlehnte. Dieser Forscher hatte nämlich durch Verkochen von Dibenzalacetontetrabromid mit alkoholischer Lauge und nachfolgendem Erhitzen des entstandenen Öls mit konzentrierter Salzsäure in geringer Ausbeute Diphenylpyron gewonnen. Unter dem Einfluß des Alkoholats war hier unter Bromwasserstoffabspaltung ein Dienoläther entstanden:

$$C_6H_5CHBrCHBrCOCHBrCHBrC_6H_5 \xrightarrow{C_2H_5ONa}$$

$$C_6H_5\cdot\overset{OC_2H_5}{\overset{|}{C}}=CHCOCH=\overset{OC_2H_5}{\overset{|}{C}}\cdot C_6H_5,$$

letzterer war dann durch die kondensierende Wirkung der Salzsäure unter Ringschluß teilweise in Diphenylpyron übergegangen:

$$C_6H_5\cdot\overset{C_2H_5O}{\overset{|}{C}}=CHCOCH=\overset{OC_2H_5}{\overset{|}{C}}\cdot C_6H_5 \xrightarrow{HCl} C_6H_5C=CHCOCH=CC_6H_5.$$

[3]) E. Fromm und H. Höller, B. **40**, 2982 (1907); E. Fromm, B. **41**, 3644 (1908) und B. **43**, 1759 (1910).

[4]) P. Nachtwey, Diss. Breslau 1925.

[5]) D. Vorländer und G. A. Meyer, B. **45**, 3355 (1912).

Die entsprechende Behandlung von Dibenzalacetontetrabromid mit alkoholischer Sulfidlösung ergab jedoch nicht das erwartete ringgeschwefelte Diphenylpyron, sondern einen Stoff, der sich nach den analytischen Befunden als dessen Tetrahydroderivat herausstellte und von Arndt und Nachtwey als Diphenyl-1-thiopyranon bezeichnet wurde. Der Sulfidschwefel hatte also nicht nur Ringschluß veranlaßt, sondern auch gleichzeitig die auftretende Doppelbindung hydriert. Oder treffender ausgedrückt: Das α-ständige Brom wurde schon vor seiner Auslagerung der erste Angriffspunkt für den Schwefelwasserstoff und damit reduziert.

$$\underset{\beta}{C_6H_5CHBr}\underset{\alpha}{CHBr}CO\underset{\alpha'}{CHBr}\underset{\beta'}{CHBr}C_6H_5 + Na_2S + 2\,NaSH$$

$$= 4\,NaBr + S_2 + C_6H_5\underset{\alpha}{CH}\underset{\beta}{CH_2}\underset{\gamma}{CO}\underset{\beta'}{CH_2}\underset{\alpha'}{CH}C_6H_5 .$$

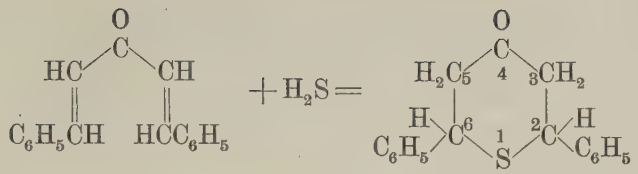
(S bridging the α- and α'-carbon atoms)

Das Diphenyl-thiopyranon entsteht in zwei isomeren Formen. Diese sind der Formel nach auch zu erwarten, da die beiden Phenyle und die an den gleichen Kohlenstoffen haftenden Wasserstoffatome zu der Ebene des hydrierten Ringes entweder in cis- oder in trans-Stellung stehen können. Es handelt sich hier also um dieselbe Stereoisomerie wie z. B. bei den Hydrophtalsäuren, den Trithioaldehyden usw. Mit dieser Auffassung steht in Einklang, daß die von mir erhaltenen, unten beschriebenen Thiopyranone nur in einer Form auftreten, weil bei ihnen eine cis-trans-Isomerie nicht in Frage kommt.

Arndt und Nachtwey zeigten nun aber weiter [6]), daß das Diphenyl-thiopyranon in beiden isomeren Formen in guter Ausbeute auch direkt aus Dibenzalaceton erhalten werden kann, wenn man in dessen siedende, schwach alkalisch gehaltene alkoholische Lösung längere Zeit Schwefelwasserstoff einleitet. Es braucht hierbei nur Natriumacetat oder eine Spur Ammoniak oder Alkali zugefügt zu werden.

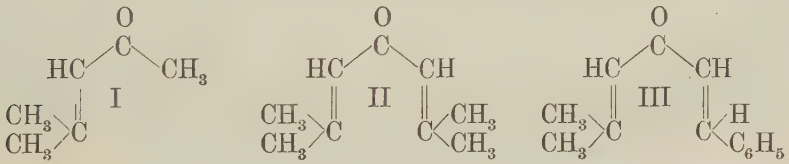
---

[6]) F. Arndt, P. Nachtwey und J. Pusch, B. 58, 1633 (1925).



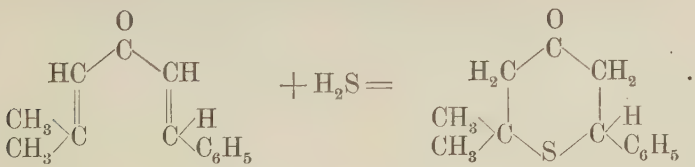
Entgegen den Erfahrungen von Fromm lagerte sich also hier ein Molekül Schwefelwasserstoff beiderseitig unter Ringschluß in die Kohlenstoffdoppelbindungen eines Dibenzalacetonmoleküls ein. Daß dabei die Karbonylgruppe unverändert geblieben war, konnte z. B. durch die Bildung von Semicarbazonen leicht nachgewiesen werden.

Zweck und Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es nun, andere $\alpha\cdot\beta$-ungesättigte Ketone daraufhin zu prüfen, ob bei ihnen unter entsprechenden Bedingungen ebenfalls eine Einlagerung von Schwefelwasserstoff in die Doppelbindungen bewirkt werden kann, ohne daß die Ketogruppe mit verändert wird. Als Ausgangsstoffe dienten dazu Mesityloxyd (I), Phoron (II) und Benzalmesityloxyd (III):



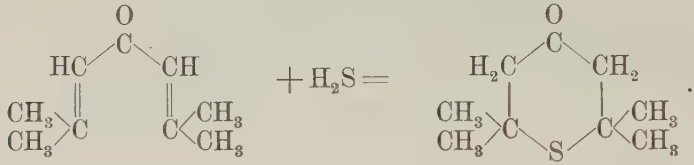
Es mag vorweggenommen werden, daß die Schwefelwasserstoffeinlagerung unter diesen Umständen sich wirklich der allgemeineren Anwendung fähig erwies.

Wurde Benzalmesityloxyd in alkoholischer Natriumacetatlösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, so gewann man in guter Ausbeute das 2-Phenyl-6,6-dimethyl-thiopyranon:

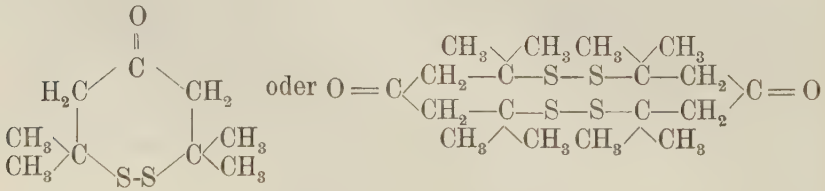


Beim Phoron und beim Mesityloxyd verläuft, wie gefunden wurde, die Umsetzung rascher in etwas stärker alkalischer Lösung, wenn nämlich statt des Acetats etwas Ätzkali oder Ätznatron ver-

wendet wird, während beim Benzalmesityloxyd eine Vergrößerung der Alkalität Verharzung und Zersetzung begünstigt. Das Phoron liefert so ein farbloses Öl von kampferartigem Geruch, das 2,2,6,6-Tetramethyl-thiopyranon, dessen Ketonnatur ebenso wie beim Phenyl-dimethyl-thiopyranon durch die Fähigkeit zur Semicarbazonbildung erwiesen ist:



Daneben entsteht noch in geringer Menge ein Stoff, welcher bei der Destillation als Rückstand verbleibt und bei starkem Abkühlen erstarrt und der die Reinigung des Tetramethyl-thiopyranons erschwert. Er ist in Alkalien unlöslich und besitzt einen eigentümlichen Geruch. Auf Grund seiner Analyse, die einen bedeutend höheren Schwefelgehalt als das Tetramethyl-thiopyranon zeigte, wird der Körper wohl als das entsprechende cyclische Disulfid anzusprechen sein, wenngleich sich ein die Ketogruppe charakterisierendes Semicarbazon nach der üblichen Methode nicht darstellen ließ. Der Verbindung käme demnach die Formel



und der Name Cyclo-diisobutylketon-disulfid zu. Man würde anzunehmen haben, daß in diesem Falle jede Doppelbindung des Phoronmoleküls mit einem Schwefelwasserstoff reagiert, so daß Diisobutylketon-dithiol gebildet wird, welches sich dann durch Oxydation in das Disulfid verwandelt.

Beim Mesityloxyd sind ebenfalls zwei Einlagerungsprodukte zu beobachten. Bei der Einleitung von Schwefelwasserstoff in die siedende, schwach ätzalkalische Lösung des Ketons in Alkohol wird

zum größten Teil eine farblose Flüssigkeit von sehr widerlichem Geruch gewonnen. Ihre Analyse ergab, daß hier eine Vereinigung von je einem Molekül Mesityloxyd mit einem Molekül Schwefelwasserstoff vorliegt. Der Stoff zeigt typische Mercaptaneigenschaften, ist löslich in Lauge, gibt kristallisierte Schwermetallsalze, unterliegt der Oxydation zum Disulfid, außerdem ist die Ketogruppe mit Semicarbazid leicht nachweisbar. Hiernach ist der Schwefelwasserstoff in die Kohlenstoffdoppelbindung eingelagert und die Flüssigkeit ist das Ketomercaptan

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C=CHCOCH_3+H_2S=\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\overset{\overset{\displaystyle SH}{|}}{C}-CH_2COCH_3\,.$$

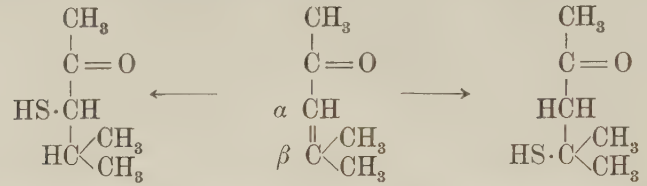
In Analogie zum Diacetonalkohol sei dasselbe Diacetonmercaptan benannt. Daneben bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Mesityloxyd aber auch ein weißer, kristallinischer Stoff, der nach der Abtrennung des Mercaptans vermittels Natronlauge in der ätherischen Lösung zurückbleibt und einen niedrigeren Schwefelgehalt aufweist. Bei diesem Körper hat sich ein Schwefelwasserstoffmolekül mit zwei Mesityloxydmolekülen verbunden, es ist also unter Schwefelwasserstoffeinlagerung an zwei Kohlenstoffdoppelbindungen das Bisdiacetonsulfid entstanden, während wiederum die Ketogruppe unangegriffen geblieben ist.

$$2\,\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C=CHCOCH_3+H_2S=\begin{matrix}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\overset{\overset{\displaystyle C-CH_2COCH_3}{|}}{S}\\ \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\overset{\overset{\displaystyle C-CH_2COCH_3}{|}}{C}\end{matrix}$$

Nach den ganzen Versuchsergebnissen greift der Schwefelwasserstoff, beim Phoron und Mesityloxyd selbst in ziemlich stark alkalischem Medium, stets ausschließlich in die Kohlenstoffdoppelbindungen ein, welche Erscheinung im auffälligen Gegensatz zu den von Fromm am Benzalaceton und am Dibenzalaceton gemachten Erfahrungen steht.

Die Stellung des Schwefels nach der Einlagerung im Molekül ist aus den Reaktionsgleichungen selbst nicht eindeutig abzuleiten. Es ergeben sich hier vielmehr jeweils zwei Möglichkeiten, der

Schwefel kann mit dem der Karbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom, aber auch mit dem entfernteren ungesättigten Kohlenstoffatom verknüpft werden. Beim Mesityloxyd beispielsweise kann sowohl β-Mercaptoisobutylmethylketon als auch α-Mercaptoisobutylmethylketon entstehen, die natürlich durch die Analyse nicht unterschieden werden können.



Da aber stets nur ein Endprodukt von der gegebenen Zusammensetzung gewonnen wurde, war durch eine Ortsbestimmung festzustellen, in welcher Weise sich der Schwefelwasserstoff an der Doppelbindung anlagerte, ob also in α- oder in β-Stellung.

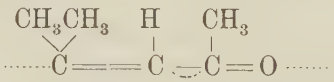
Der Bromwasserstoffadditionsverbindung des Mesityloxyds hat man ohne weiteres die Formel

$$(CH_3)_2CBrCH_2COCH_3,$$

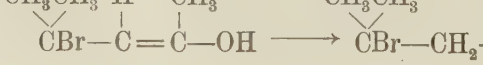
der Natriumbisulfitverbindung die Formel

$$(CH_3)_2C(SO_3Na)CH_2COCH_3$$

gegeben. Diese Annahmen stützten sich auf allgemeine Erfahrungsregeln, welche in der Thieleschen Theorie der konjugierten Doppelbindungen ihre Erklärung fanden. Nach dieser Theorie stellt sich das Mesityloxyd als ein System von aktiven und inaktiven, freien und gebundenen Partialvalenzen dar:

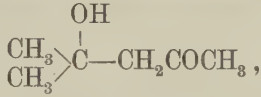


Nun tritt Bromwasserstoff so ein, daß Wasserstoff mit seiner größeren Verwandtschaft zum Sauerstoff an die freie Partialvalenz desselben, Brom an die andere freie Partialvalenz geht.



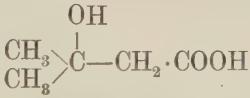
Die mittlere inaktive Doppelbindung wird aktiv, man bekommt die Enolform, die aber unbeständig ist und sich sofort in die Ketoform umlagert.

Dieselbe Überlegung kann auch für die Addition des Schwefelwasserstoffs in Anspruch genommen werden; demgemäß ist es also von vornherein wahrscheinlich, daß der Schwefel in β-Stellung eintritt, wie in den obigen Konstitutionsformeln bereits vorausgesetzt wird. Es wurde aber versucht, für diese Annahme einen unmittelbareren Beweis zu liefern. Diacetonalkohol hat die Strukturformel



mit der Hydroxylgruppe in β-Stellung. Das ist einmal aus seiner Herstellungsweise [7]) zu folgern, er bildet sich nämlich aus Aceton durch Alkali bei niedriger Temperatur, es handelt sich um eine typische Aldolkondensation:

Noch eindeutiger ist die Art der Verknüpfung der Hydroxylgruppe durch das Oxydationsprodukt festgelegt. Nach Kohn [8]) wird Diacetonalkohol vermittels Natriumhypobromit zu β-Oxyisovaleriansäure oxydiert, von der die Formel



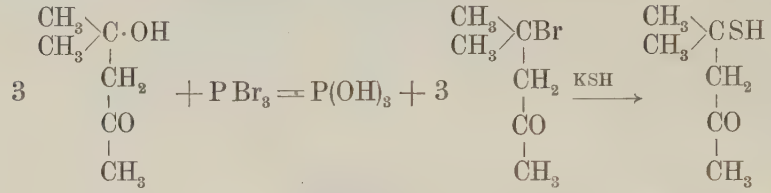
feststeht. Aus diesem Diacetonalkohol erhielt ich nun auf dem Wege der üblichen eindeutig verlaufenden Austauschreaktion mit Phosphortribromid Diacetonbromid, das mit dem von Rupe und Keßler [9]) aufgefundenen Bromwasserstoffmesityloxyd identisch ist. Dasselbe wurde von den genannten Forschern durch Einleiten von trockenem Bromwasserstoff in Mesityloxyd gewonnen, die Einlagerung von Bromwasserstoff erfolgt also tatsächlich im Sinne der

[7]) F. W. Küster und E. Heberlein, Z. a. Ch. **43**, 67 (1905).

[8]) M. Kohn, M. **24**, 765 (1903).

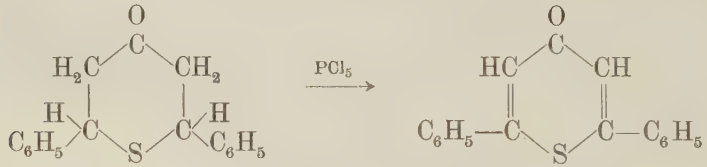
[9]) H. Rupe und S. Keßler, B. **42**, 4715 (1909).

Thieleschen Regel. Setzt man dieses Mesityloxydhydrobromid mit der berechneten Menge Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung um, so gewinnt man dasselbe Diacetonmercaptan, das auch durch unmittelbare Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Mesityloxyd erhalten wird.



Das Diacetonmercaptan enthält also in der Tat die Mercaptogruppe in β-Stellung zum Karbonyl.

Bei den Diolefinketonen war eine solche Beweisführung nicht mehr notwendig. Denn das von Arndt und Mitarbeitern durch Einlagerung von einem Molekül Schwefelwasserstoff in ein Molekül Dibenzalaceton gewonnene Diphenyl-thiopyranon konnte von ihnen mittels Phosphorpentachlorid [10]) in benzolischer Lösung leicht zum Diphenyl-thiopyron dehydriert werden.



Letzteres gleicht aber in allen seinen Eigenschaften, insbesondere in der Salzbildung, dem gewöhnlichen Diphenylpyron so weitgehend, daß an seiner dementsprechenden Konstitution nicht zu zweifeln ist. Demnach muß das Tetrahydroderivat ebenfalls einen Sechsring enthalten, die Bindungsstellen des Schwefels müssen somit an den zur Ketogruppe β-ständigen Kohlenstoffatomen haften. Bei den von mir dargestellten Thiopyranonen, die ja in gleicher Weise wie das Diphenyl-thiopyranon entstehen, finden sich infolgedessen die gleichen Bindungsverhältnisse.

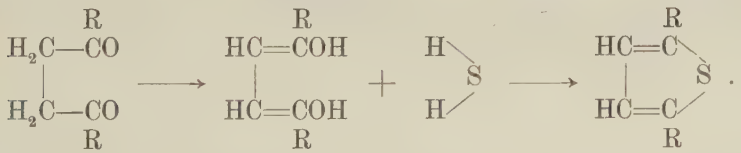
---

[10]) A. Löwenbein, B. 57, 1515 (1924) und J. Pusch, Diss. Breslau 1925, S. 14.

Was den Mechanismus der Einlagerungsreaktion anlangt, so wurde schon darauf hingewiesen, daß sich die Umsetzung der Ketone mit Schwefelwasserstoff nur in alkalischem Medium vollzieht. Leitet man nämlich Schwefelwasserstoff in in siedendem Alkohol gelöstes Mesityloxyd, so ist keine Einwirkung zu beobachten, auch wenn man den Versuch stundenlang fortsetzt.

Es könnte hierbei einmal an einen bloß katalytischen Einfluß des Alkalis gedacht werden. Andrerseits liegt aber die Auffassung nahe, daß das Alkali wasseranlagernd wirkt, daß aber die Hydroxylgruppen, bevor sie vollständig ausgebildet sind, durch die Sulfhydro- bzw. Schwefelbindung ersetzt werden.

Diese Anschauung ist nicht neu. Sie wurde schon von Vorländer[11]) bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf ungesättigte Ketone in Erwägung gezogen. Er schreibt darüber: „Der im Phoron und Mesityloxyd enthaltene Rest $(CH_3)_2C:CHCO\cdot$ nimmt wahrscheinlich unter dem Einfluß der Natronlauge Wasser auf, verwandelt sich, wenn auch vorübergehend, in $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2CO\cdot$ und ermöglicht hierdurch die Verbindung mit dem Benzaldehyd. Nachweisbar ist die Existenz eines solchen Additionsproduktes mit Wasser nicht, denn Phoron bleibt beim Stehen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge fast unverändert und wird beim Erwärmen der alkalischen Lösung zersetzt.“ Diese Annahme erinnert auch an die ähnliche Bildungsweise der um ein Kohlenstoffatom engeren Heteroringe. Diese gewinnt man bekanntlich aus 1,4-Diketonen, die man für den Augenblick der Reaktion in der Enolform vorherrschend auffaßt. Für Thiophenderivate nimmt es sich so aus:

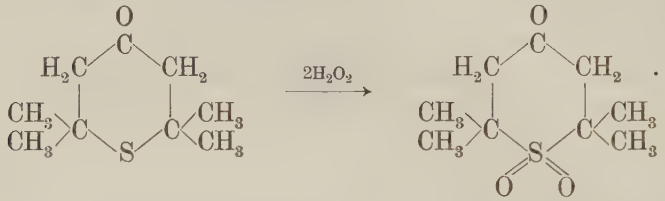


Es tritt also Wasser aus, Hydroxylbindung wird durch Schwefelbindung ersetzt. Und nicht viel anders steht es damit beim Pyrrol, Furfuran und deren Abkömmlingen.

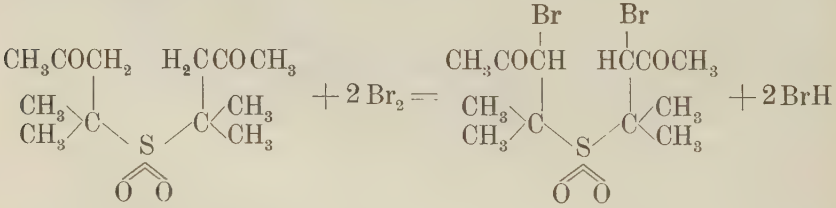
---

[11]) D. Vorländer, B. **30**, 2267 (1897).

Weiteren Aufschluß über die Natur der von mir gefundenen Schwefelwasserstoffeinlagerungsprodukte zeitigten die in verschiedener Richtung angestellten Untersuchungen auf ihr chemisches Verhalten. In Eisessiglösung lassen sich diese Verbindungen mittels Perhydrol ziemlich quantitativ zu den entsprechenden Sulfonen oxydieren. Aus Tetramethyl-thiopyranon z. B. erhält man auf diese Weise Tetramethyl-thiopyranon-sulfon:



Bei der Einwirkung von Brom auf die in Chloroform gelösten Thiopyranone war es mir nicht möglich, analysierbare Stoffe zu fassen, es bildeten sich am Ende stets dunkle Schmieren. Dieselbe Wahrnehmung hatte schon Nachtwey[12]) bei seinem Diphenyl-thiopyranon gemacht. Dagegen gelingt die Bromierung leicht bei den Sulfonen der Thiopyranone. Es treten dabei zwei Atome Brom substitutiv in die Nachbarstellungen zur Ketogruppe ein. Ein bissubstituiertes Bromderivat wird auch beim Bisdiacetonsulfon erhalten.



Durch Reduktion nach Clemmensen[13]) kann man von den hydrierten Thiopyronen aus zu den entsprechenden sauerstofffreien cyclischen Sulfiden gelangen. Für die Benzoderivate, d. h. die Thiochromanone, wurde dies bereits von Krollpfeiffer[14]) gezeigt.

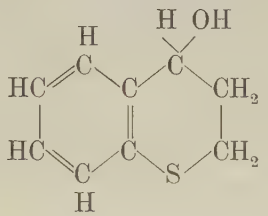
---

[12]) P. Nachtwey, Diss. Breslau 1925, S. 34.

[13]) E. Clemmensen, B. 46, 1837 (1913).

[14]) F. Krollpfeiffer und Mitarbeiter, B. 58, 1655 (1925).

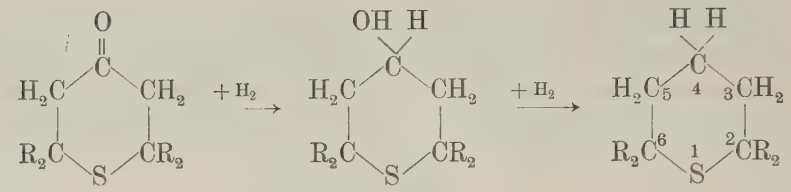
Zum Zwecke des Vergleichs des Reaktionsmechanismus mit dem der nichtkondensierten Thiopyranone wurden Krollpfeiffers Versuche von mir wiederholt und bestätigt gefunden. Nur scheinen nebenbei, wohl hervorgerufen durch das entstehende kondensierend wirkende Zinkchlorid, noch Verharzungsprodukte aufzutreten, wenigstens wurde keine hundertprozentige Ausbeute erreicht, sondern es blieb beim Destillieren im Vakuum stets ein dunkelroter Rückstand. Ein Zwischenprodukt, also beispielsweise Thiochromanol von der Formel



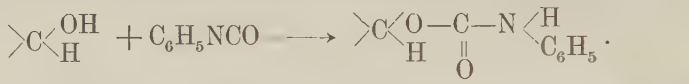
wurde hierbei nicht beobachtet.

Derartige Zwischenprodukte treten aber, wie noch dargelegt werden wird, bei den nichtkondensierten Thiopyranonen auf. Bei diesen verläuft, wie aus dem Versuchsteil näher ersichtlich, die Reduktion nach Clemmensen weit weniger leicht, was wohl mit den Löslichkeits- und Dichteverhältnissen der Stoffe zusammenhängt. Vielleicht spielt aber auch der Umstand eine Rolle, daß bei den Thiochromanonen die zur Karbonylgruppe konjugierten Doppelbindungen des Benzolringes die Reduktion der Ketogruppe erleichtern, welches günstige Moment in der nichtkondensierten Reihe nicht in Frage kommt. Immerhin sind die den Thiopyranonen entsprechenden Pentamethylensulfide durch Clemmensen-Reduktion, wenn auch in mäßiger Ausbeute, zugänglich. Aus Tetramethyl-thiopyranon wird so Tetramethyl-pentamethylensulfid, aus Phenyldimethyl-thiopyranon Phenyldimethyl-pentamethylensulfid gewonnen, farblose Flüssigkeiten, die sich im Gegensatz zu den Thiochromanen beim längeren Stehen nicht färben.

Wie schon angedeutet, wird beim Tetramethyl-thiopyranon als Zwischenprodukt der Reaktion der entsprechende sekundäre Alkohol gebildet.



Daß dieser Verbindung wirklich die Formel eines 4-Oxy-pentamethylensulfids zukommt, folgt aus ihrer Fähigkeit, sich mit einem Molekül Phenylisocyanat zu vereinigen. Aus 2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxy-pentamethylensulfid entsteht so 2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxy-pentamethylensulfid-phenylcarbaminsäureester:



Auch kann durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid der entsprechende Essigester, eine farblose Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch, dargestellt werden.

Versuche der Oxydation der von mir erhaltenen Pentamethylensulfide führten nicht zu kristallisierbaren Stoffen. Krollpfeiffer[15]) hatte auf diese Weise bei den Thiochromanen die zugehörigen Thiochroman-sulfone bekommen. Anscheinend tritt bei den einfachen Schwefelringen unter dieser Behandlung Aufspaltung ein.

Halochromie.

Einer der Zwecke, zu denen die Thiopyranone dargestellt wurden, war die Untersuchung der eigenartigen Farberscheinungen, die sie mit konz. Schwefelsäure geben. Zuerst waren diese von Arndt und Mitarbeitern bei den Benzothiopyranonen, den sog. Thiochromanonen und ihren sämtlichen Derivaten, z. B. den Thioflavanonen beobachtet worden. Später gelang es Arndt und Pusch[16]), am 6-Methyl-thiochromanon zu zeigen, daß die Erscheinung hier auf wirklicher Halochromie, d. h. auf Bildung farbiger Salze beruht, denn es konnten von dem genannten Thiochromanon kristallisierte

[15]) F. Krollpfeiffer und Mitarbeiter, B. 58, 1675 (1925).
[16]) F. Arndt und J. Pusch, B. 58, 1648 (1925).

farbige Salze gewonnen werden, welche durch Hydrolyse den Ausgangsstoff wieder zurücklieferten. Das Eigenartige bei dieser Halochromie liegt nun darin, daß sie gerade bei den hydrierten Thiopyronringen auftritt, während die eigentlichen Benzothiopyrone, d. h. die Thiochromone und -flavone farblose Salze bilden, daß sich aber diese Verhältnisse bei den Sulfonen der beiden Reihen umkehren. Das Ausbleiben der Halochromie bei den hydrierten Sulfonen steht mit den bisherigen Anschauungen im Einklang. Ebenso auch bei den nicht oxydierten Thiopyronen, da deren Salze nach der Kehrmann-Baeyerschen Auffassung einen benzoïden Ring enthalten, also keine Ketogruppe und auch sonst keine eigentliche Ungesättigtheit besitzen. Da solche Bildung eines benzoïden Ringes bei den zugehörigen Sulfonen nicht möglich ist, so ergibt sich ebenfalls zwanglos, daß sich die Sulfone der dehydrierten Systeme wie Olefinketone verhalten, d. h. Halochromie geben. Es sei auf das eingangs über die ungesättigten Ketone Gesagte verwiesen. Die Thiochromanone dagegen haben nach der üblichen Anschauung nur eine ungesättigte Stelle, nämlich die Ketogruppe, so daß ihre Halochromie zunächst nicht zu erklären ist. Man könnte aber daran denken, daß die Kondensation des Thiopyranonringes mit dem Benzolring dabei von Bedeutung wäre. Es war daher zu prüfen, ob auch die nichtkondensierten und vollkommen hydrierten Thiopyronsysteme, d. h. die Thiopyranone solche Farberscheinungen gäben.

Schon Nachtwey stellte fest, daß sein 2,6-Diphenyl-thiopyranon sich mit ungemein intensiver dunkelroter Farbe in konz. Schwefelsäure löste und aus dieser Lösung anscheinend ohne wesentliche Veränderung zurückgewonnen wurde. Dagegen gelang es hier nicht, kristallisierte gefärbte Salze mit anderen Säuren zu fassen.

Die von mir dargestellten Thiopyranone zeigten nun ebenfalls Lösungsfarben in konz. Schwefelsäure. Beim Tetramethyl-thiopyranon ist diese freilich nur orangegelb. Dieser Unterschied läßt sich jedoch darauf zurückführen, daß hier keine Phenylgruppen vorhanden sind, welche bei der Halochromie außerordentlich farbvertiefend wirken. So löst sich z. B. Phoron trotz seines unzweifelhaften

Diolefincharakters in konz. Schwefelsäure auch nur mit sattgelber Farbe im Gegensatz zu der roten Lösungsfarbe von Benzalmesityloxyd und Dibenzalaceton.

Wesentlich neue Gesichtspunkte ergeben sich insbesondere aus dem Verhalten des Phenyldimethyl-thiopyranons. Dieses löst sich in konz. Schwefelsäure im ersten Augenblick farblos. Erst innerhalb 1 bis 2 Minuten tritt karminrote Färbung auf, die sich bei längerem Stehen zusehends steigert. Hiermit geht aber zweifelsfrei eine Zersetzung einher, die sich durch Schwefeldioxydgeruch zu erkennen gibt. Nach Eingießen in Wasser scheidet sich ein nicht zur Kristallisation zu bringendes gelbliches Öl aus. Wird dagegen die Schwefelsäure zur Milderung der zersetzenden Wirkung vorher mit Eisessig versetzt, so erhält man nach kürzerem Stehen eine prächtig karminrote Lösung, welche nach Eingießen in Wasser fast reines Thiopyranon wieder ausscheidet. Dieser Niederschlag gibt nunmehr im Gegensatz zu dem reinen Ausgangsstoff die Lösungsfarbe mit konz. Schwefelsäure sofort. Wird jedoch vorher wiederholt aus Petroläther umkristallisiert, so tritt die Färbung wiederum verzögert auf. Mit Überchlorsäure wurden sehr unbeständige Produkte gewonnen, die keine stimmenden Analysenwerte gaben, und die bei kurzer Einwirkung farblos und erst bei längerer Einwirkung violett erhalten wurden.

Alles dies läßt darauf schließen, daß bei dem Phenyldimethyl-thiopyranon und demnach zweifelsohne auch bei den andern nichtkondensierten Thiopyrananonen nicht das Thiopyranon selber der Träger der Halochromie ist, sondern irgendein unter dem Einfluß der starken Säuren in geringer Menge entstehendes Umwandlungsprodukt. Um eine Aufspaltung des Ringes zu den ursprünglichen ungesättigten Ketonen (Benzalmesityloxyd, Dibenzalaceton) kann es sich nicht handeln, da deren Lösungsfarbe viel schwächer ist.

Bedenkt man andrerseits, daß die Beziehungen zwischen hydrierten und dehydrierten Systemen und den Sulfonen beider in der nichtkondensierten Reihe genau die gleichen sind wie in der Benzoreihe, so wird man geneigt sein, an eine gemeinsame Ursache der Farberscheinungen in beiden Reihen zu glauben. Man wird dann anzunehmen haben, daß die Thiochromanone und die

Thiopyranone bzw. deren Umwandlungsprodukte außer der Ketogruppe noch eine andere ungesättigte Stelle in der Molekel enthalten, so daß sie sich bei der Halochromie wie Olefinketone verhalten. Diese zweite ungesättigte Stelle ist dann in dem Ringschwefel selber zu suchen, welcher zwar im üblichen valenzchemischen Sinne gesättigt erscheint, nicht jedoch im koordinativen Sinne: er hat noch Bindungsstellen frei. Diese freien Bindungsstellen werden dagegen verbraucht, wenn das Schwefelatom zum Sulfon oxydiert wird, ebenso aber auch, wenn der Ring dehydriert wird, weil dann die freien Bindungsstellen des Ringschwefels sich mit der nunmehr ebenfalls freien Bindungsstelle des benachbarten Ringkohlenstoffatoms in Ausgleich setzen. Für einen solchen Ausgleich kann die Thielesche Theorie der Partialvalenzen ein gewisses Schema geben, ohne jedoch hier vollkommen durchführbar zu sein.

Experimenteller Teil.

Mesityloxyd, Phoron und Benzalmesityloxyd.

Mesityloxyd und Phoron werden nach Claisen[17]) aus Aceton durch Sättigung mit trockenem Salzsäuregas und mehrere Wochen langem Stehenlassen dargestellt. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich rund 20% Mesityloxyd und 12% Phoron. Sie werden duch Vakuumdestillation endgültig gereinigt. Mesityloxyd hat $Kp._9 25^0$, Phoron $Kp._{10} 78^0$.

In kürzerer Zeit, innerhalb drei bis vier Tagen, kann man beide Ketone erhalten, wenn man sich an eine Vorschrift von Descudé[18]) hält. Dieselbe ist nur bezüglich der Mengenverhältnisse etwas abzuändern, damit man neben Mesityloxyd auch Phoron in wesentlicher Ausbeute bekommt. Man löst zu dem Zwecke in dem Gemische von 240 g Aceton und 240 g Acetylchlorid nach und nach etwa 150 g Zinkchlorid auf. Tags darauf vervollständigt man die Auflösung durch Kochen unter Rückflußkühlung auf einem Wasserbade. Nach weiteren zwei Tagen behandelt man dann die dunkelrote Lösung weiter wie angegeben.

Benzalmesityloxyd, auch Benzylidenmesityloxyd genannt, wird nach den Angaben von Claisen und Claparède[19]) gewonnen. Dabei zeigt es sich angebracht, das Salzsäureadditionsprodukt vor der weiteren Aufarbeitung mit Benzol zu verdünnen. Es wird sodann zuerst mit verdünnter Natronlauge, nachher ein paarmal mit Wasser gewaschen. Tags darauf schüttelt man noch etliche Male mit warmem Wasser gut durch und trocknet schließlich über Chlor-

---

[17]) L. Claisen, A. **180**, 1 (1876).
[18]) M. Descudé, A. ch. **29**, 494 (1903).
[19]) L. Claisen u. A. Claparède, B. **14**, 351 (1881).

calcium. Das Benzol wird abdestilliert, es reißt die letzten Reste Wasser und Salzsäure mit über. Da hierbei starkes Schäumen auftritt, empfiehlt sich die Verwendung eines geräumigen Kolbens. Das Benzalmesityloxyd selbst geht im Vakuum bei 10 mm Druck zwischen 170° und 180° als hellgelbes Öl über, während ein großer Teil verharzt zurückbleibt. Ausbeute 50—60%, $Kp._{10}$ 173°.

Diacetonalkohol.

Diacetonalkohol wird nach Küster und Heberlein[20]) dargestellt. Bei Anwendung von 200 g Acetón, 40 g Ätznatron und 30 ccm Wasser ist die Ausbeute 8—10%. Diacetonalkohol bildet eine farblose, mit Wasser in jedem Verhältnis mischbare Flüssigkeit. $Kp._9$ 54°, $Kp._{15}$ 60—61°.

Diacetonbromid und Diacetonbromid-semicarbazon.

In 20 g Diacetonalkohol läßt man allmählich 15,6 g Phosphortribromid ($Kp._{15}$ 63°) eintropfen, während man durch Abkühlung und Umschwenken allzu großer Erwärmung vorbeugt. Die Lösung färbt sich dunkelrot. Zur Vervollständigung der Reaktion erwärmt man dann kurze Zeit im Wasserbad. Zur Abtrennung der phosphorigen Säure wird mit Wasser versetzt und das Kölbchen in ein siedendes Wasserbad gestellt. Nachdem sich die Flüssigkeit in zwei Schichten geschieden hat, nimmt man das Bromid, das zunächst die untere Schicht bildet, mit Äther auf und wäscht wiederholt mit Wasser. Man trocknet die ätherische Lösung kurze Zeit über Chlorcalcium und unterwirft nach Wegdampfen des Äthers den Rückstand der Vakuumdestillation. Das Diacetonbromid geht unter 15 mm Druck bei 54° schwach gelblich gefärbt über. Bei nochmaliger Destillation erhält man es farblos. Es muß umgehend weiter verarbeitet werden. Bei der Destillation bleibt stets ein dunkler Rückstand.

Das so gewonnene Diacetonbromid zeigt alle Eigenschaften des von Rupe und Keßler[21]) dargestellten Mesityloxydhydro-

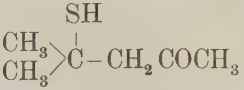
---

[20]) F. W. Küster u. E. Heberlein, Z. a. Ch. **43**, 67 (1905).

[21]) H. Rupe u. S. Keßler, B. **42**, 4715 (1909).

bromids: es färbt sich bald gelb und dunkelrot und gibt nach Vorschrift ein Semicarbazon vom Schmp. 112°.

Diacetonmercaptan.



1 g Ätzkali oder Ätznatron werden in 100 ccm gew. Alkohol gelöst. Man fügt sodann 50 g Mesityloxyd zu und leitet in die gelb gefärbte Lösung 5—6 Stunden lang Schwefelwasserstoff ein, während man sie gleichzeitig unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Der Mesityloxydgeruch verschwindet, die Lösung wird fast farblos. Man läßt, ohne den Schwefelwasserstoffstrom abzustellen, erkalten. Das entstandene Mercaptan wird sodann durch reichlichen Wasserzusatz ausgeschieden; um alles Mercaptan freizumachen, versetzt man noch mit etwas verdünnter Salzsäure, alsdann nimmt man das ausgeschiedene farblose Öl mit Äther auf. Der ätherischen Lösung wird mit über 250 ccm 2 n Natronlauge (die auf 100 % Ausbeute berechnete Menge) das Mercaptan entzogen. Man prüft mit Lackmuspapier auf alkalische Reaktion der Lösung. Die zurückbleibende ätherische Lösung wird auf Bisdiacetonsulfid aufgearbeitet (siehe die Vorschrift zu dessen Darstellung).

Das als Natriumsalz gelöste Diacetonmercaptan wird aus seiner Lösung mit über 250 ccm 2 n Salzsäure ausgefällt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mehrmals mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Sodann wird im Vakuum destilliert. Nach Verdampfen des Äthers geht unter 9 mm Druck alles zwischen 50° und 55° über, die Ausbeute beträgt rund 45 g. Bei nochmaliger Fraktionierung geht die Hauptmenge konstant bei 55° über, man erhält so eine farblose Flüssigkeit, Ausbeute 65—70 % der Theorie. Doch ergeben sowohl Vorlauf wie Hauptfraktion dasselbe Semicarbazon. Über diese Verbindung kann man das Mercaptan endgültig reinigen.

Das Diacetonmercaptan bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich, in Äther und in Alkohol leicht löslich ist. Sehr eigenartig ist der Geruch: in konzentriertem Zu-

stande ist er scharf und dabei vorherrschend ketonartig; in sehr verdünntem Zustande dagegen überwiegt der Mercaptangeruch, der bei diesem Stoff an Katzenexkremente erinnert und außerordentlich anhaftend ist. Das Mercaptan löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Mit konz. Salpetersäure reagiert es sehr heftig.
0,1852 g Substanz: 0,3694 g CO_2, 0,1530 g H_2O, 0,3300 g $BaSO_4$.
$C_6H_{12}OS$ (Mol.-Gew. 132,2): Ber. C 54,5, H 9,2, S 24,3.
Gef. C 54,4, H 9,2, S 24,5.

Aus Diacetonbromid erhält man das Diacetonmercaptan in Form seines Semicarbazons auf folgende Weise:

Man löst 1,3 g Natrium allmählich unter Kühlung in 10 bis 15 ccm Alkohol und leitet in die Lösung des Alkoholats bis zur Sättigung Schwefelwasserstoff ein. Dabei scheidet sich zunächst das etwas schwer lösliche Natriumsulfid aus, das aber bei weiterem Einleiten von Schwefelwasserstoff wieder in Lösung geht, da sich das leichter lösliche Natriumsulfhydrat bildet. In diese Lösung gibt man nun allmählich 10 g mit wenig Alkohol vermischtes frisch destilliertes Diacetonbromid. Es tritt Erwärmung ein, während sich Natriumbromid ausscheidet. Durch Erhitzen auf dem Wasserbad wird die Umsetzung vervollständigt. Man versetzt mit Wasser, äthert aus, schüttelt die ätherische Lösung mit Wasser durch, trocknet über Natriumsulfat und dunstet danach den Äther weg. Den Rückstand schüttelt man mit 5 g in 5 bis 6 ccm Wasser gelöstem Semicarbazidchlorhydrat und 4 g in 5 bis 6 ccm Alkohol gelöstem wasserfreien Natriumacetat. Es scheidet sich alsbald ein Kristallbrei aus, der nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser aus Alkohol umkristallisiert wird. Der Schmelzpunkt des Semicarbazons ist 160°.

Diacetonmercaptan-semicarbazon.

10 g Semicarbazidchlorhydrat werden in 15 bis 20 ccm Wasser unter Erwärmen aufgelöst, desgleichen 8 g wasserfreies Natriumacetat in 15 ccm Alkohol. Beide Lösungen werden noch heiß gemischt und mit 10 g Diacetonmercaptan versetzt. Das Semicarbazon fällt nach gutem Durchschütteln alsbald aus. Es wird nach längerem Stehen abgesaugt, mit Wasser und Alkohol nachge-

waschen und aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute fast quantitativ.

Das Diacetonmercaptan-semicarbazon bildet weiße Nädelchen vom Schmp. 160°.

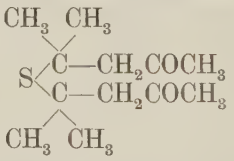
0,1517 g Subst.: 29,5 ccm N (21° und 748 mm korr.)

$C_7H_{15}ON_3S$ (189,2): Ber. N 22,2. Gef. N 22,2.

Das Semicarbazon läßt sich vermittels konz. Säure leicht wieder aufspalten:

15 g Diacetonmercaptan-semicarbazon werden mit 10 ccm konz. Salzsäure und 10 ccm Wasser bis fast zum Sieden erwärmt, sodann abgekühlt und das abgeschiedene gelbliche Öl mit Äther aufgenommen. Zwecks Lösung von sich ausscheidendem Semicarbazidchlorhydrat wird noch etwas Wasser zugegeben. Die ätherische Lösung wird von der wäßrigen Lösung abgehoben, nochmals mit Wasser nachgewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Dann wird im Vakuum nach Verjagen des Äthers destilliert. Bei 8 mm Druck geht alles zwischen 53° und 54° farblos über. Die Ausbeute ist 9,5 g, entspr. 90%.

Bisdiacetonsulfid.



Wird die ätherische Lösung des bei der Diacetonmercaptandarstellung nicht in Natronlauge löslichen Anteils mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt und nach dem Trocknen über Chlorcalcium vom Äther befreit und der Vakuumdestillation unterworfen, so geht unter 9 mm Druck zunächst ein kleiner Teil bei 25° über, dies ist unverändertes Mesityloxyd. Nachher steigt die Temperatur rasch auf 140° und es destillieren etwa 4 bis 5 g einer Flüssigkeit über, die beim Erkalten erstarrt und noch nach dem Mercaptan riecht.

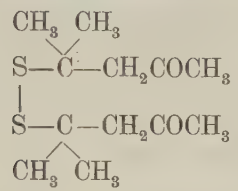
Nach mehrmaligem Umkristallisieren des auf einem Tonteller abgepreßten Destillats, wozu man am besten leichtsiedenden Petroläther benutzt, erhält man geruchlose, weiße Kristalle von Bisdiacetonsulfid.

Dasselbe ist in Petroläther, Äther, Alkohol und Eisessig leicht, in Wasser nicht löslich. Schmp. 82°—83°. $Kp._{10}$ 138°—142°; $Kp._{12}$ 144°—145°. Ausbeute 7—8%.

0,1308 g Subst. 0,3435 g CO_2, 0,1308 g H_2O, 0,1524 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{22}O_2S$ (230,3): Ber. C 62,5, H 9,6, S 13,9.
Gef. C 62,3, H 9,7, S 13,9.

Bisdiacetondisulfid.



10 g reines Diacetonmercaptan werden in 40 ccm 2 n Natronlauge aufgelöst und nach und nach unter Umschütteln mit 25 bis 26 g in 70 ccm Wasser gelöstem Ferricyankalium versetzt. Behält die Lösung am Ende ihre Gelbfärbung nicht, so muß noch weitere Ferricyankaliumlösung hinzugefügt werden. Es scheidet sich ein Öl ab, das mit Äther aufgenommen, gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet wird. Nach Wegdampfen des Äthers wird im Vakuum destilliert. Das Disulfid geht unter 9 mm Druck von 170° an über; es destilliert aber nicht unzersetzt, weshalb ein analysenreines Produkt nicht erhalten werden kann.

Das Bisdiacetondisulfid ist ein hellgelbes Öl von eigentümlichem, unangenehmem Geruch, das unter 10 mm Druck zwischen 170° und 180° unter teilweiser Zersetzung siedet.

0,1630 g Subst.: 0,3292 g CO_2, 0,1271 g H_2O, 0,3014 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{22}O_2S_2$ (262,3): Ber. C 54,9, H 8,5, S 24,5.
Gef. C 55,0, H 8,7, S 25,4.

Diacetonmercaptan-quecksilber und Diacetonmercaptan-blei.

Wie alle Mercaptane bildet auch das Diacetonmercaptan ein weißes Quecksilber- und ein gelbes Bleisalz.

5 g Diacetonmercaptan wurden mit 4,1 g gelbem Quecksilberoxyd geschüttelt. Unter starkem Erwärmen löste sich das Queck-

silberoxyd auf. Beim Erkalten erstarrte das Gemisch, wobei sich die Quecksilberverbindung in schmutzigweißen, verfilzten Nadeln ausschied. Sie wurde aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute quantitativ.

Diacetonmercaptan-quecksilber bildet weiße, filzige Nadeln vom Schmelzpunkt 77°. Es ist nicht ganz beständig, sondern färbt sich bei längerem Stehen, unter dem Einfluß des Lichtes, infolge Ausscheidung von Quecksilbersulfid, schwarz.

Analyse[22]): 0,3000 g Subst. verbrauchten 12,85 ccm n/10 Rhodanammoniumlösung. $(C_6H_{11}OS)_2Hg$: Ber. Hg 43,3. Gef. Hg 43,0.

7,2 g Bleiacetat wurden in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und nach Abkühlung mit 5 g Diacetonmercaptan versetzt. Das Diacetonmercaptan-blei schied sich als gelber Niederschlag aus, es wurde sofort abfiltriert und in Äther aufgelöst. Nach Wegdunsten des Äthers hinterblieben gelbe Blättchen, die sich aber alsbald durch Zersetzung schwarz färbten und aus diesem Grunde nicht weiter untersucht wurden.

Bisdiacetonsulfon.

5 g Bisdiacetonsulfid wurden in 20 ccm reinem Eisessig gelöst und mit 4 ccm Perhydrol aufgekocht. Danach wurde die Lösung in einer Kristallisierschale dem Eindunsten überlassen. Nach mehreren Tagen schied sich das Sulfon in weißen Kristallen aus. Es wurde zwischen Filtrierpapier abgepreßt und aus wenig Wasser umkristallisiert. Ausbeute fast quantitativ.

Das Bisdiacetonsulfon bildet farblose derbe Kristalle vom Schmp. 135—136°. Es ist in Wasser, Alkohol und Eisessig leicht löslich.

0,1611 g Subst.: 0,3232 g CO_2, 0,1221 g H_2O, 0,1456 g $BaSO_4$.
$C_{12}H_{22}O_4S$ (262,3): Ber. C 54,9, H 8,5, S 12,2.
Gef. C 54,7, H 8,5, S 12,4.

Dibrom-bisdiacetonsulfon.

1 g Bisdiacetonsulfon wurden in 10 ccm Chloroform gelöst und mit 1,3 g Brom zusammen in einem Erlenmeyerkölbchen, das mit einem Steigrohr versehen war, auf dem Wasserbad schwach er-

[22]) nach E. Rupp und Nöll, Ar. 243, 1 und 244 (1905); siehe auch Hs. Meyer, Lehrb. d. organisch-chem. Methodik Bd. 1 (1922) S. 359.

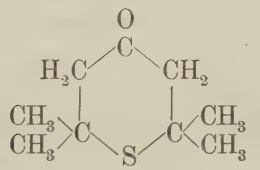
wärmt, wobei lebhafte Bromwasserstoffentwicklung erfolgte. Nach über einer Stunde, als die Lösung fast vollkommen farblos geworden war, dampfte man die Hälfte des Chloroforms weg und versetzte nach dem Abkühlen den Rückstand mit etwa gleichviel gewöhnlichem Alkohol. Beim Ankratzen mit dem Glasstabe erschienen alsbald die derben Kristalle der Bromverbindung, welche abfiltriert und aus wenig Eisessig umkristallisiert wurden.

Dibrom-bisdiacetonsulfon bildet farblose Blättchen, die in Eisessig wie in heißem Alkohol löslich sind. Schmp. 138° nach vorhergehendem Sintern.

0,1337 g Subst.: 0,0748 g $BaSO_4$, 0,1194 g AgBr.

$C_{12}H_{20}O_4SBr_2$ (420,1): Ber. S 7,6, Br 38,0.
Gef. S 7,7, Br 38,0.

2,2,6,6-Tetramethyl-thiopyranon.



1 g Ätznatron oder Ätzkali werden in etwa 50 ccm gew. Alkohol gelöst und einer Lösung von 50 g Phoron in 50 ccm gew. Alkohol zugesetzt. In die zunächst gelb gefärbte Flüssigkeit leitet man, während sie unter Rückflußkühlung siedet, 6 bis 8 Stunden lang in nicht allzu lebhaftem Strome Schwefelwasserstoff ein. Die Lösung wird hierbei allmählich heller, mitunter ganz farblos. Schließlich läßt man im Schwefelwasserstoffstrome erkalten. Das Tetramethyl-thiopyranon wird durch Zugabe von Wasser aus dem Reaktionsgemisch abgeschieden. Man nimmt das obenschwimmende fast farblose Öl mit Äther auf, die ätherische Lösung wird mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach Wegdampfen des Äthers unterwirft man den Rückstand der Vakuumdestillation. War die Umsetzung vollständig, so steigt dabei bei einem Druck von 10 mm die Temperatur gleich auf 90°. Man fängt die erste Fraktion bis 100° auf; der Rest geht bis 125° über. Der erste Anteil wird noch zweimal fraktioniert, indem man jeweils

das bei 90 bis 92° Übergehende gesondert auffängt; man erhält so rund 35 bis 40 g Tetramethyl-thiopyranon, entsprechend einer Ausbeute von rund 65 %.

Man kann das Tetramethyl-thiopyranon auch über das Semicarbazon aus der Reaktionsflüssigkeit abscheiden, und zwar mit einer Ausbeute von ungefähr 80 %, wobei es sogleich reiner gewonnen wird. Man verfährt in diesem Falle wie folgt:

45 g Semicarbazidhydrochlorid werden in 60 ccm Wasser, 36 g wasserfreies Natriumacetat in 60 ccm Alkohol gelöst, beide Lösungen noch warm zusammengegossen und am Schluß der Schwefelwasserstoffeinleitung zur halbwegs erkalteten Reaktionsflüssigkeit hinzugefügt. Nach gutem Durchschütteln scheidet sich das Semicarbazon als weiße Kristallmasse ab. Nach einstündigem Stehen saugt man ab und wäscht erst mit Wasser und dann mit Alkohol gut nach. Der Rückstand wird getrocknet und aus anderthalb Liter Alkohol umkristallisiert. Bei Mitaufarbeitung der Mutterlaugen ergeben sich insgesamt rund 70 g reines Tetramethyl-thiopyranonsemicarbazon vom Schmp. 210—211°. Etwas einfacher gestaltet sich diese Reinigung, wenn man einen Soxhletapparat verwendet.

Das Semicarbazon wird durch Verkochen mit 80—90 ccm halbkonzentrierter Salzsäure aufgespalten. Man erhitzt damit etwa fünf Minuten lang zum gelinden Sieden, versetzt nachher mit weiterem Wasser, um das Auskristallisieren von Semicarbazidhydrochlorid zu verhindern, und nimmt nach dem Abkühlen das abgeschiedene farblose Öl mit Äther auf. Man wäscht, trocknet und destilliert nach Verjagen des Äthers im Vakuum. Das Tetramethyl-thiopyranon geht mit konstantem Siedepunkt farblos und vollständig über.

Das auf diese Weise gereinigte 2,2,6,6-Tetramethyl-thiopyranon bildet eine farblose, wasserklare Flüssigkeit von reinem Camphergeruch. Das durch bloße Fraktionierung isolierte Tetramethyl-thiopyranon hat durch Spuren von Beimengungen einen unangenehmen Nebengeruch. $Kp._9$ 89—90°; $Kp._{10}$ 91°; $Kp._{12}$ 93°.

Das Tetramethyl-thiopyranon ist wasserunlöslich, in Äther, Alkohol und Eisessig wie in Ligroin löst es sich leicht. Es ist gegen konz. Salzsäure äußerst beständig, von heißer Lauge wird

es unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff zersetzt. Mit konz. Schwefelsäure gibt es orangegelbe Halochromie, in der Hitze wird es unter Bräunung zerstört.

0,1664 g Subst.: 0,3811 g CO_2, 0,1396 g H_2O, 0,2232 g $BaSO_4$.
$C_9H_{16}OS$ (172,2): Ber. C 62,7, H 9,4, S 18,6.
Gef. C 62,5, H 9,4, S 18,4.

2,2,6,6-Tetramethyl-thiopyranon-semicarbazon.

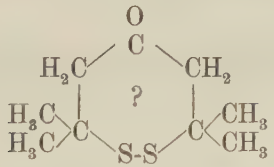
0,8 g (= 1 1/4 Mol.) Semicarbazidchlorhydrat werden in 1 ccm Wasser gelöst und zu 0,6 g in 1 ccm Alkohol gelöstem wasserfreien Natriumacetat gegeben. Hierzu setzt man dann unter Umschütteln 1 g mit etwas Alkohol vermischtes Tetramethyl-thiopyranon. Das Semicarbazon scheidet sich alsbald als weißer Niederschlag aus. Es wird nach einigem Stehen abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute fast quantitativ.

2,2,6,6-Tetramethyl-thiopyranon-semicarbazon bildet weiße Blättchen vom Schmp. 210—211°. Es ist in Wasser nicht, in kochendem Alkohol mittelmäßig, in kaltem Alkohol schwer löslich. Beim Kochen mit Salzsäure spaltet es sich wieder in seine Ausgangsstoffe.

0,1610 g Subst.: 25,8 ccm N (20° und 750 mm korr.)
$C_{10}H_{19}ON_3S$ (229,2): Ber. N 18,3. Gef. N 18,4.

Nebenprodukt.

Wahrscheinlich Cyclo-diisobutylketon-disulfid.



Fraktioniert man den bei der Destillation von rohem Tetramethyl-thiopyranon erhaltenen Nachlauf mehrmals im Vakuum, wobei man den über 120° übergehenden Anteil gesondert auffängt, so ergeben sich ein oder zwei Gramm eines farblosen Öls, das bei starker Kühlung in Eis-Kochsalzmischung und Anreiben mit dem Glasstab zu großen Platten erstarrt. Man kristallisiert die farb-

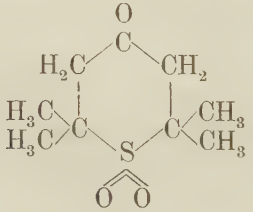
losen Kristalle aus ganz wenig Äther um, saugt bei starker Kühlung ab und wäscht mit sehr wenig eiskaltem Äther nach.

Da dieser Stoff keine Neigung zur Semicarbazonbildung zeigt, kann man ihn auch auf folgende Weise vom Tetramethyl-thiopyranon befreien. Man setzt die zur Umsetzung des Nachlaufes nötige Semicarbazidlösung zu demselben und saugt nach längerem Stehen von dem gebildeten Semicarbazon ab, wäscht mit Wasser und Alkohol gut nach und verdünnt das Filtrat mit Wasser, wobei sich das Nebenprodukt als Trübung ausscheidet. Man äthert aus und engt die ätherische Lösung nach dem Trocknen über Chlorcalcium ein. Bei starker Kühlung kristallisiert dann der Stoff aus.

Das Nebenprodukt konnte bei den Versuchen nicht immer isoliert werden, da es zumeist nur in spärlichen Mengen entsteht. Es ist in Lauge unlöslich. Versuche, auf übliche Weise ein Semicarbazon zu erhalten, mißlangen. Schmp. 21—22°; $Kp._{12}$ 127°. — Infolge der sehr geringen Ausbeute wurde auf eine weitere Untersuchung des Stoffes verzichtet.

0,0972 g Subst.: 0,1894 g CO_2, 0,0805 g H_2O, 0,2225 g $BaSO_4$.
Gef. C 53,14, H 9,27, S 31,44; eine andere Analyse ergab
bei 0,1771 g Subst.: 0,3456 g CO_2, 0,1420 g H_2O, 0,3769 g $BaSO_4$.
C 53,2, H 9,0, S 29,2.
Das Diisobutylketon-$\beta\cdot\beta'$-disulfid $C_9H_{16}OS_2$ (204,3) erfordert
C 52,9, H 7,9, S 31,4, das dem Disulfid entsprechende
Dithiol $C_9H_{18}OS_2$ (206,3).
C 52,4, H 8,9, S 31,1.

2,2,6,6-Tetramethyl-thiopyranon-sulfon.



5 g Tetramethyl-thiopyranon wurden in 20—30 ccm reinem Eisessig gelöst, mit 6 ccm Perhydrol versetzt und zum Kochen er-

hitzt. Die Lösung wurde sodann in eine Kristallisierschale ausgegossen und sich selber überlassen, bis nach mehrtägigem Stehen der Eisessig verdunstet war. Der sirupartige Rückstand wurde mit Wasser versetzt. Beim weiteren Eindunsten schied sich schließlich das Sulfon in weißen Kristallen aus, welche auf einem Tonteller abgepreßt und aus wenig Wasser umkristallisiert wurden. Ausbeute 90 %.

Das so erhaltene Tetramethyl-thiopyranon-sulfon bildet farblose längliche Blättchen vom Schmp. 68°, die $^1/_2$ Mol Kristallwasser enthalten; über Phosphorpentoxyd wird dieses unter Mattwerden der Kristalle abgegeben. Schmp. des wasserfreien Sulfons 89—90°. Das Sulfon ist in Wasser sehr leicht, in Eisessig, Alkohol und Chloroform leicht löslich. In konz. Schwefelsäure löst es sich farblos. Von Lauge wird es zersetzt.

0,7040 g Subst. verloren beim Trocknen im Exsikkator 0,0302 g H_2O.

$C_9H_{16}O_3S + {}^1/_2H_2O$: Ber. H_2O 4,22. Gef. H_2O 4,29.

0,1490 g wasserhaltige Subst.: 0,2787 g CO_2, 0,1115 g H_2O, 0,1617 g $BaSO_4$.

$C_9H_{16}O_3S + {}^1/_2H_2O$ (213,2): Ber. C 50,7, H 8,0, S 15,0.
Gef. C 51,0, H 8,4, S 14,9.

0,1542 g wasserfreie Subst.: 0,2975 g CO_2, 0,1071 g H_2O, 0,1743 g $BaSO_4$.

$C_9H_{16}O_3S$ (204,2): Ber. C 52,9, H 7,9, S 15,7.
Gef. C 52,6, H 7,8, S 15,5.

3,5-Dibrom-2,2,6,6-tetramethyl-thiopyranon-sulfon.

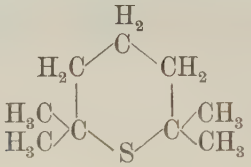
5 g Tetramethyl-thiopyranon-sulfon wurden in 30 bis 40 ccm Chloroform aufgelöst und mit 7,9 g Brom versetzt. Bei schwachem Anwärmen auf dem Wasserbad vollzog sich die Bromierung unter heftiger Bromwasserstoffentwicklung. Nach etwa einer Stunde war die Lösung nur noch schwach gefärbt; man destillierte dann das Chloroform zum großen Teil ab und versetzte den Rückstand mit dem gleichen Raumteil Alkohol, wobei beim Abkühlen das Dibromprodukt ausfiel. Es wurde abgesaugt, mit wenig Alkohol nachgewaschen und aus Eisessig oder Alkohol umkristallisiert.

Das 3,5-Dibrom-2,2,6,6-tetramethyl-thiopyranon-sulfon bildet weiße Nadeln vom Schmp. 220°. Es schmilzt zu einer dunkelroten bis schwarzen Flüssigkeit.

0,2268 g Subst.: 0,1474 g $BaSO_4$, 0,2358 g AgBr.

$C_9H_{14}O_3SBr_2$ (362,0): Ber. S 8,9, Br. 44,2.
Gef. S 8,9, Br. 44,2.

2,2,6,6-Tetramethyl-pentamethylensulfid.



100 bis 150 g fein granuliertes Zink werden eine Stunde lang in 200 ccm 5%iger Quecksilber-2-chloridlösung stehen gelassen, wobei man ab und zu umschüttelt. Die Lösung wird sodann abgegossen, das Zink zweimal mit destilliertem Wasser nachgewaschen und dann zur Reaktion benutzt. Man gibt zu dem Zink, das sich in einem Rundkolben befindet, 20 g Tetramethyl-thiopyranon und so viel mit dem halben Raumteil Wasser verdünnte rohe Salzsäure, daß sich das Thiopyranon noch mit dem Zink in Berührung befindet, und erhitzt unter Rückflußkühlung zum Sieden, so daß eine lebhafte Wasserstoffentwicklung statthat. Nach Verlauf von zwei Stunden unterbricht man das Erhitzen, trennt nach dem Erkalten in einem Scheidetrichter das Öl von der übrigen Flüssigkeit, der salzsäurehaltigen Zinkchloridlösung, und gibt es samt frischer Salzsäure in den Kolben zurück. Sodann fährt man mit dem Kochen fort. Wiederholt man dieses Wechseln acht- bis zehnmal, so ist nach etwa zwanzigstündiger Einwirkung ungefähr die Hälfte des Thiopyranons umgesetzt. Man ätherт jetzt nach dem Erkalten die gesamte Flüssigkeit und das Zink, welches zurückbleibt, aus. Nach Waschen und Trocknen der ätherischen Lösung über Natriumsulfat und nach Wegdampfen des Äthers fraktioniert man im Vakuum. Bei 9—10 mm destilliert das reduzierte Sulfid von 74° an farblos über. Man fängt die Fraktion von 74° bis 85° gesondert auf und

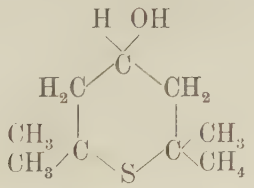
unterwirft sie einer nochmaligen Fraktionierung. Das reine Tetramethyl-pentamethylensulfid darf mit Semicarbazidlösung keinen Niederschlag geben; andernfalls wird nochmals unter vermindertem Druck destilliert und der letzte Anteil verworfen. Die höhere Fraktion, welche bis 110° übergeht, enthält im wesentlichen unveränderten Ausgangsstoff. — Ausbeute der Clemmensen-Reduktion: 4—5 g = 25%.

Das 2,2,6,6-Tetramethyl-pentamethylensulfid ist ein farbloses, wasserklares Öl, das einen eigenartigen Geruch nach Möhrensaft besitzt. $Kp._9$ 73°—74°. Es ist in Wasser unlöslich und rötet sich im Gegensatz zum Thiochroman und Methyl-thiochroman auch bei längerem Stehen nicht. Gegen verdünnte Säuren ist es beständig; von konz. Schwefelsäure wird es unter Gelbfärbung zersetzt; ebenso ist es gegen kochende Laugen unbeständig.

0,1419 g Subst.: 0,3558 g CO_2, 0,1437 g H_2O, 0,2085 g $BaSO_4$.
$C_9H_{18}S$ (158,2): Ber. C 68,3, H 11,5, S 20,3.
Gef. C 68,4, H 11,3, S 20,2.

Versuche auf übliche Weise mit Perhydrol in Eisessiglösung aus dem Tetramethyl-pentamethylensulfid ein Sulfon zu erhalten, führten zu keinem faßbaren kristallisierten Stoff. Wahrscheinlich tritt hierbei viel weitergehende Oxydation ein.

2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxy-pentamethylensulfid.



Dieser sekundäre Alkohol entsteht als Zwischenprodukt bei der vorstehend beschriebenen Clemmensen-Reduktion des Tetramethyl-thiopyranons und wurde aus dem Reaktionsgemisch folgendermaßen isoliert:

Nach mehrmaliger Fraktionierung des höher siedenden Anteils wurde der unter 10 mm Druck bei 110° nicht mehr übergehende

Rückstand bei starker Kühlung in Eis-Kochsalzmischung kristallinisch. Die Kristalle wurden auf einem Tonteller von anhaftendem Öl befreit und zweimal aus leichtsiedendem Petroläther umkristallisiert. Auf diese Weise wurden 3 – 4 g weiße, geruchlose, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 68—69° gewonnen. Ausbeute 20%.

Daß dieser Stoff eine Hydroxylgruppe enthält, ist durch die nachfolgend beschriebenen Kondensationsversuche dargetan. Er ist in Wasser unlöslich, leicht löslich dagegen in Äther, Petroläther und Alkohol. Konz. Schwefelsäure löst ihn farblos.

Versuche, von dem Tetramethyl-thiopyranon aus durch Reduktion vermittels Natriumamalgam in alkoholischer Lösung schneller und glatter zu dem sekundären Alkohol zu gelangen, scheiterten an der Zersetzlichkeit in alkalischer Lösung. Es trat Abspaltung von Schwefelwasserstoff ein.

0,1379 g Subst.: 0,3135 g CO_2, 0,1291 g H_2O, 0,1838 g $BaSO_4$.
0,1233 g Subst.: 0,2801 g CO_2, 0,1178 g H_2O, 0,1642 g $BaSO_4$.
$C_9H_{18}OS$ (174,2): Ber. C 62,0, H 10,4, S 18,4.
Gef. C 62,0, H 10,5, S 18,3.
C 62,0, H 10,7, S 18,3.

2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxy-pentamethylensulfid-phenylcarbaminsäureester.

3,5 g Tetramethyl-oxy-pentamethylensulfid wurden mit 2,4 g Phenylisocyanat in einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Reagenzglase über der kleinen Flamme eines Bunsenbrenners etwa 5 Minuten lang fast zum Sieden erhitzt. An den Wänden des Reagenzglases begannen sich dabei alsbald Kristalle des Reaktionsproduktes abzuscheiden. Nach Abkühlen der nunmehr schwach gelblichen Flüssigkeit wurde durch Reiben mit einem Glasstabe die Kristallisation der anfänglich zähflüssigen Masse erreicht. Nach Lösen in wenig siedendem Alkohol kristallisierte beim Erkalten das Urethan in derben, farblosen Kristallen aus, die bei 120° schmelzen und in warmem Alkohol wie in Äther leicht löslich sind. Ausbeute fast quantitativ.

0,1158 g Subst.: 0,0937 g $BaSO_4$. — 0,1527 g Subst.: 6,8 ccm N. (21° u. 749 mm korr.)

$C_{16}H_{23}C_2NS$ (283,3): Ber. N 5,0, S 11,3.
Gef. N 5,1, S 11,1.

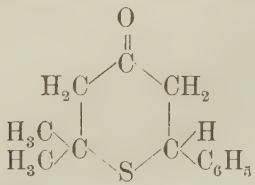
2,2,6,6-Tetramethyl-4-acetoxy-pentamethylensulfid.

Man löste 2 g des sekundären Alkohols in 3 bis 4 ccm reinem Essigsäureanhydrid auf und erhitzte ungefähr zehn Minuten lang in einem Acetylierungskölbchen zum Sieden. Nach dem Abkühlen wurde im Vakuum destilliert, wobei nach Wegtreibung der Essigsäure bzw. des unverbrauchten Essigsäureanhydrids der Ester unter 15 mm Druck bei 118—120° überging. Ausbeute fast quantitativ.

Der Ester bildet ein farbloses Öl von eigentümlich würzigem Geruch. Er ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und in Eisessig löslich. $Kp._{15}$ 118—119°.

0,1561 g Subst.: 0,3504 g CO_2, 0,1352 g H_2O, 0,1657 g $BaSO_4$.
$C_{11}H_{20}O_2S$ (216,2): Ber. C 61,1, H 9,3, S 14,8.
Gef. C 61,2, H 9,7, S 14,6.

2-Phenyl-6,6-dimethyl-thiopyranon.



50 g Benzalmesityloxyd und 20 g wasserfreies Natriumacetat werden in 200 ccm etwa 90 proz. Alkohol gelöst. In die unter Rückflußkühlung schwach siedende Lösung wird acht bis zehn Stunden lang in langsamem Strom Schwefelwasserstoff geleitet und dann im Schwefelwasserstoffstrome erkalten gelassen. Bei Wasserzusatz scheidet sich das Thiopyranon aus der Reaktionsflüssigkeit ölig aus; es wird mit Äther aufgenommen, die Ätherschicht mehrmals mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und nach Verdampfen des Äthers der bei starker Kühlung meist erstarrende Rückstand im Vakuum destilliert. Nach etwas Vorlauf geht unter 10 mm fast alles zwischen 170 und 180° als schwach gelbliches Öl über. Dieses wird in niedrig siedendem Petroläther gelöst und

in einer Kältemischung kristallisieren gelassen. Nötigenfalls wiederholt man die Umkristallisation, bis man farblose, schwach und nicht unangenehm riechende derbe Prismen vom Schmelzpunkte 42° erhält. Die Ausbeute ist ungefähr 47 g d. s. 80% der Theorie. In reinem Zustand $Kp._{10}$ 175°.

Es wurde stets der gleiche Stoff erhalten, was mit der Unmöglichkeit einer cis-trans-Isomerie in Einklang steht.

Das Phenyldimethyl-thiopyranon löst sich leicht in Alkohol, Eisessig, Chloroform, schwer in kaltem Petroläther, nicht in Wasser.

0,1587 g Subst.: 0,4133 g CO_2, 0,1035 g H_2O, 0,1690 g $BaSO_4$.

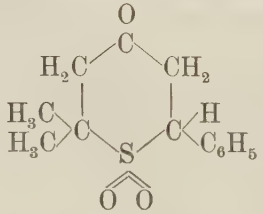
$C_{13}H_{16}OS$ (220,2): Ber. C 70,8, H 7,3, S 14,6.

Gef. C 71,0, H 7,3, S 14,6.

In kalter konz. Schwefelsäure löst sich der Stoff im ersten Augenblick fast farblos. Erst in 1 bis 2 Minuten nimmt die Lösung karminrote Farbe an, die sich innerhalb einer Stunde, schnell bei gelindem Erwärmen zu äußerster Intensität steigert. Beim Eingießen dieser Lösung in Eiswasser erfolgt Ausscheidung eines gelblichen Öles, dessen ätherische Lösung an Natronlauge nichts abgibt, also keine Mercaptoverbindungen enthält; nach Trocknen und Verdampfen des Athers hinterbleibt ein gelbes Öl, das nicht zum Kristallisieren zu bringen ist und die Lösungsfarbe in Schweselsäure sofort mit voller Intensität gibt.

Wird in die benzolische Lösung auf 2 Mol Phenyldimethyl-thiopyranon 1 Mol Zinntetrachlorid gegeben und dann trockenes Salzsäuregas eingeleitet, so entsteht eine tiefviolette Ausscheidung, welche jedoch nicht kristallisierte.

2-Phenyl-6,6-dimethyl-thiopyranon-sulfon.



5 g Phenyldimethyl-thiopyranon wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und nach Zugabe von reichlich 5 ccm Perhydrol bis zum

Sieden erhitzt, dann die auf diese Weise eingeleitete Oxydation durch ihre eigene Reaktionswärme zu Ende gehen lassen. Nach Abkühlung und Wasserzusatz schied sich das Sulfon beim Ankratzen kristallinisch aus. Es wurde nach längerem Stehen abgesaugt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Methylalkohol umkristallisiert. Ausbeute fast quantitativ.

Das Phenyldimethyl-thiopyranon-sulfon bildet farblose Nadeln vom Schmp. 156°. Es ist in Wasser nicht, in heißem Methylalkohol leicht löslich. In konz. Schwefelsäure löst es sich farblos.

0,1326 g Subst.: 0,3007 g CO_2, 0,0748 g H_2O, 0,1223 g $BaSO_4$.
$C_{13}H_{16}O_3S$ (252,2): Ber. C 61,9, H 6,4, S 12,7.
Gef. C 61,9, H 6,3, S 12,7.

2-Phenyl-6,6-dimethyl-thiopyranon-semicarbazon.

1 g Semicarbazidchlorhydrat wurden in 1 ccm Wasser, 1 g wasserfreies Natriumacetat in 1 bis 2 ccm Alkohol gelöst, beide Lösungen zusammengegossen und 2 g Phenyldimethyl-thiopyranon in etwas Alkohol gelöst zugesetzt. Beim Durchschütteln fiel das Semicarbazon aus. Es wurde nach längerem Stehen abgesaugt, mit Wasser und Alkohol nachgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute fast quantitativ.

Das Phenyldimethyl-thiopyranon-semicarbazon fällt sehr feinkristallinisch an. Es ist farblos und hat den Schmp. 205—206°.

0,1757 g Subst.: 23,1 ccm N. (20° u. 750 mm korr.)
$C_{14}H_{19}ON_3S$ (277,2): Ber. N 15,2. Gef. N 15,1.

3,5-Dibrom-2-phenyl-6,6-dimethyl-thiopyranon-sulfon.

5 g Phenyldimethyl-thiopyranon-sulfon, in 30 ccm Chloroform gelöst, wurden mit 6,3 g Brom versetzt, worauf bald Bromwasserstoffentwicklung einsetzte. Man beschleunigte die Reaktion durch schwaches Erwärmen in einem mit Steigrohr versehenen Erlenmeyerkölbchen auf dem Wasserbad; nach etwa einer Stunde war die Lösung fast entfärbt. Sie wurde eingeengt und mit 20 ccm Alkohol versetzt, wobei das Dibromprodukt allmählich kristallinisch ausfiel. Es wurde nach einigem Stehen abgesaugt, mit etwas

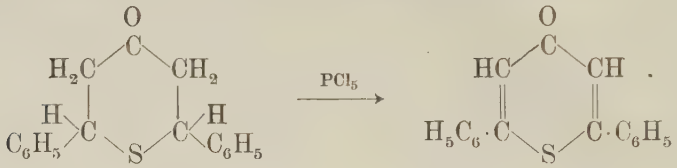
Alkohol gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Es bildet winzige Prismen, die bei 222° unter Zersetzung und Rotfärbung schmelzen. Fast unlöslich in Alkohol und in kaltem Eisessig.

0,2558 g Subst.: 0,1408 g $BaSO_4$, 0,2344 AgBr.

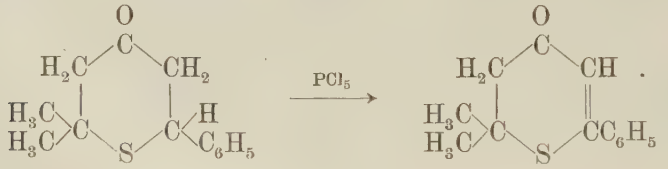
$C_{13}H_{14}O_3SBr_2$ (410,2): Ber. S 7,8, Br 39,0.
Gef. S 7,6, Br 39,0.

5-Monobrom-2-phenyl-6,6-dimethyl-dihydrothiopyron-sulfon.

Von Arndt und Pusch[23]) wurde vermittels Phosphorpentachlorid aus dem Diphenyl-thiopyranon das entsprechende dehydrierte Produkt, nämlich Diphenyl-thiopyron gewonnen:



Beim Tetramethyl-thiopyranon kommt eine solche Dehydrierung überhaupt nicht, beim Phenyldimethyl-thiopyranon nur an der einen Hälfte der Molekel in Frage:



Die letztere wurde denn auch versucht:

1 g Thiopyranon, in wenig trockenem Benzol gelöst, wurde nach und nach mit der dreifachen Menge Phosphorpentachlorid versetzt. Es trat wohl Erwärmung und Chlorwasserstoffentwicklung ein, aber es fiel kein Niederschlag aus. Darum wurde mit Wasser zersetzt und ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet und eingedunstet. Es blieb eine zähe Flüssigkeit zurück, die nicht fest wurde und deshalb nicht weiter aufgearbeitet werden konnte.

---

[23]) F. Arndt, P. Nachtwey u. J. Pusch, B. 58, 1633 (1925).

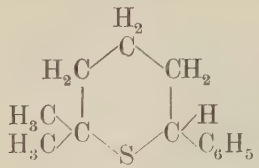
Demgegenüber war es bei dem Sulfon möglich, zu dem einseitig dehydrierten Ring zu gelangen, nämlich durch Bromwasserstoffabspaltung aus dem Dibrom-phenyldimethyl-thiopyranon-sulfon vermittels tertiärer Amine:

1 g dieses bromierten Sulfons wurde in etlichen ccm reinem Pyridin aufgekocht, nach Abkühlen mit Wasser versetzt, der langsam abgeschiedene kristalline Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gut nachgewaschen und nach dem Trocknen aus Eisessig umkristallisiert.

Brom-phenyldimethyl-dihydrothiopyron-sulfon bildet fast farblose Blättchen vom Schmp. 138°. In konz. Schwefelsäure löst es sich schwer mit tiefgelber Farbe.

0,2717 g Subst.: 0,1870 g $BaSO_4$, 0,1560 g AgBr.
0,2600 g Subst.: 0,1836 g $BaSO_4$, 0,1504 g AgBr.
$C_{13}H_{13}O_3SBr$ (329,1): Ber. S 9,7, Br 24,3.
Gef. S 9,5, Br 24,4.
S 9,7, Br 24,6.

2-Phenyl-6,6-dimethyl-pentamethylensulfid.



Man bereitet sich nach der unter Tetramethyl-pentamethylensulfid angegebenen Vorschrift 50 g amalgamiertes Zink, bringt dieses in einem Rundkolben mit 10 g Phenyldimethyl-thiopyranon zusammen und erhitzt unter Rückflußkühlung mit so viel roher konz. Salzsäure, daß sich das obenauf schwimmende Thiopyranon noch mit dem Zink in Berührung befindet; es muß eine lebhafte Entwicklung von Wasserstoff erfolgen. Man hält die Reaktion etwa zwei Stunden in Gang, läßt erkalten und erneuert die Salzsäure, indem man in einem Scheidetrichter das Öl von der verbrauchten Flüssigkeit abhebt. Man erhitzt dann wieder zum Sieden und wiederholt das Wechseln der Säure in entsprechenden Zeitabständen noch

drei- bis viermal, man wechsle jedoch die Säure schon, bevor das überstehende Öl infolge Verharzung gelb zu werden beginnt.

Man ätherte nach Abkühlen die gesamte Flüssigkeit aus und dampft nach Waschen und Trocknen den Äther wieder weg. Der Rückstand, ein schwach gelbes Öl, wird im Vakuum fraktioniert. Der unter 10 mm von 155 bis 160° übergehende Anteil wird nochmals destilliert, wobei das über 158° Übergehende verworfen wird: das Destillat darf mit Semicarbazidlösung nicht mehr reagieren. Der Nachlauf wurde auf sekundäre Alkohole nicht weiter untersucht.

Das Phenyldimethyl-pentamethylensulfid ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl von eigentümlichem, pelargonienartigem Geruch. $Kp._{10}$: 157°; $Kp._{15}$ 162°. Es ist in Alkohol und Eisessig leicht löslich. Mit konz. Schwefelsäure färbt es sich rot. — Ausbeute 25%.

0,1536 g Subst.: 0,4239 g CO_2, 0,1186 g H_2O, 0,1747 g $BaSO_4$.
0,1223 g Subst.: 0,3371 g CO_2, 0,0978 g H_2O, 0,1387 g $BaSO_4$.
$C_{13}H_{18}S$ (206,2): Ber. C 75,7, H 8,8, S 15,6.
Gef. C 75,3, H 8,6, S 15,6.
C 75,2, H 8,9, S 15,6.

6-Methyl-thiochroman und 6-Methyl-thiochroman-sulfon.

Diese bereits von Krollpfeiffer[24]) dargestellten Verbindungen wurden nochmals gewonnen, um ihre Bildungsbedingungen mit denen in der nichtkondensierten Reihe zu vergleichen.

20 g Methylthiochromanon wurden mit 100 g amalgamiertem Zink und so viel halbkonzentrierter Salzsäure zum Sieden erhitzt, daß das Zink gerade bedeckt war. Das Erhitzen geschah ungefähr acht Stunden lang, wobei sich das Öl rötlich färbte. Nach dem Erkalten wurde ausgeäthert, getrocknet und der nach Verjagen des Äthers verbleibende Rückstand im Vakuum zweimal destilliert. Man erhielt 11 g einer vollkommen farblosen Flüssigkeit vom $Kp._9$ 134°. Ausbeute 60%. Die Reduktion verläuft hier lange nicht so träge wie bei den nichtkondensierten Thiopyranonen. Als Rück-

[24]) F. Krollpfeiffer und Mitarbeiter, B. 58, 1655 (1925).

stand verblieb ein rotes Harz, aus dem nichts isoliert werden konnte. Das Methyl-thiochroman färbt sich beim längeren Stehen rötlich.

Methyl-thiochroman ließ sich mit Perhydrol-Eisessig leicht oxydieren und man bekam nach Verdünnen mit Wasser und Ankratzen dasselbe Sulfon, das Krollpfeiffer vermittels Permanganatlösung erhalten hatte. Es schmolz nach Umkristallisieren aus Alkohol scharf bei 82°. (Krollpfeiffer gibt 81° an.) Es wurde auf diese Weise in fast quantitativer Ausbeute gewonnen.

Lebenslauf.

Ich, Rudolf Schwarz, bin am 21. Dezember 1898 zu Göllheim in der Rheinpfalz als Sohn des verstorbenen Uhrmachers Felix Schwarz und seiner Ehefrau Katharina, geb. Franck, geboren. Ich besuchte die Volksschule und die Realschule zu Speyer und die Oberrealschule zu Ludwigshafen am Rhein. Letztere verließ ich im Juli 1918 mit dem Zeugnis der Reife. Vom Oktober 1918 bis März 1920 studierte ich an der Universität Heidelberg Chemie. Mein anorganisches Verbandsexamen bestand ich am 21. Juli 1919, mein organisches Verbandsexamen am 26. März 1920. Danach war ich vier Jahre lang in der Praxis, und zwar in der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen, bei C. F. Boehringer und Söhne in Mannheim-Waldhof, in der Gloria-Weberei in Seidenberg O.-L. und in der Badenia-Kerzenfabrik in Kempten im Allgäu. Im April 1924 nahm ich mein Chemiestudium an der Universität Breslau wieder auf, wo ich mich im Chemischen Institut unter Leitung von Prof. Dr. F. Arndt mit meiner Doktorarbeit befaßte.